

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-174853

(43)Date of publication of application : 03.10.1984

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 58-048703

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.03.1983

(72)Inventor : TAKAGIWA HIROYUKI

TAKAHASHI JIRO

SHIRASE AKIZO

INABA NAOMI

SEKI MEGUMI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain stably a fine visible image at all times by using a specified polyester resin as a binder and adding modified polyolefin wax so as to lower the minimum fixing temp. as well as to provide sufficient anti-offsetting properties.

CONSTITUTION: A polyester resin contg. $\geq 5\text{wt}\%$ chloroform-insoluble component is used as a binder, and a coloring agent, other components and about 1W20wt% wax of a polyolefin block- or graft-copolymerized with an aromatic vinyl monomer (modified PO) are added. By adding the modified PO wax to the polyester resin having a peculiar effect, the minimum fixing temp. can be lowered while keeping the offsetting causing temp. high. The modified PO wax has high compatibility with the binder, and the modifying component reduces the stickiness and increases the flowability. The binder has high noncoagulability. Thus, superior developing power and transferability are provided, and a fine visible image can be stably obtd. at all times.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—174853

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

④ 公開 昭和59年(1984)10月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

④ 静電荷像現像用トナー

② 特 願 昭58—48703
② 出 願 昭58(1983)3月25日
⑦ 発 明 者 高際裕幸
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者 高橋次朗
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者 白勢明三
八王子市石川町2970番地小西六

写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者 稲葉直美
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
⑦ 発 明 者 関恵
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
⑦ 出 願 人 小西六写真工業株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号
⑦ 代 理 人 弁理士 大井正彦

明 細 書

1. 発明の名称 静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1) 5重量%以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂より成るバインダー樹脂と、芳香族ビニルモノマーによりブロック共重合若しくはグラフト共重合せしめたポリオレフィンより成るワックスとを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2) 前記ワックスの含有割合が1～20重量%である特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。

静電荷像の現像工程は、帯電せしめた微粒子を静電引力により吸引せしめて静電荷像支持体の表面に付着させ、これによつて静電荷像を可視化する工程である。

このような現像工程を遂行する具体的な方法としては、絶縁性有機液体中に顔料又は染料を微細に分散させた液体现像剤を用いる湿式現像法と、天然又は合成の樹脂より成るバインダー中にカーボンブラック等の着色剤を分散含有せしめたトナーより成る粉体现像剤を用いる、カスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、インプレッション法、パウダークラウド法などの乾式現像法とがある。

現像工程において可視化された画像はそのまま支持体に定着されることもあるが、通常は転写紙等の他の支持体に転写された後定着される。このようにトナーは単に現像工程に付されるのみならず、それ以後の工程、即ち転写工程及び定着工程にも付されるので、トナーにおいては、その性能として、良好な現像性のみでなく、良好な転写性及び定着性を有することが要求される。このうち、定着性に関する諸条件は最も厳しいものであり、従来からこのトナーの定着性の改良に関する研究及びその成果が多数の文献に発表されている。

現像工程において形成されたトナー像又はこれ

が転写された画像の定着は、一般に加熱定着方式によるのが有利であり、この加熱定着方式には、オープン定着等の非接触加熱定着方式と、熱ローラ定着等の接触加熱定着方式とがある。接触加熱定着方式は、熱効率が低い点で優れており、特に高速定着が可能であつて高速複写機の定着に好適である。また、比較的低温の熱源を用いることができるため、この方式においては消費電力が少なくよく、複写機の小型化及びエネルギーの節約を図ることができる。更に、定着器内に紙が滞留した場合にも発火の危険がなく、この点においても好ましい。

接触加熱定着方式はこのように種々の点で好ましいものであるが、この方式においては、オフセット現象の発生という重大な問題がある。これは、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙等に再転移して画像を汚すという現象である。このオフセット現象を防止するために、従来種々の提案がなされ、一部実用化されている。その一つは、

温度域が広く、しかもその高さが接触加熱定着方式の利点を損わないようなトナーが望ましいものである。

トナーのバインダーとしては従前よりビニル系重合体が広く用いられており、ビニル系重合体をバインダーとするトナーにおいて非オフセット性を得るために、当該重合体として高分子量のものを用いることが提案されているが、高分子量のビニル系重合体はその軟化点が高く、従つてオフセット発生温度が高くても広い定着可能温度域を得ることが困難であり、好適なトナーを得ることができない。

これに対し、ポリエステル樹脂は、低分子量のものを比較的容易に得ることができるので、これをバインダーとして用いて軟化点の低いトナーを得ることができ、又ビニル系重合体をバインダーとしたトナーに比して、溶融したときの転写紙等の支持体に対する「濡れ」が良く、略等しい軟化点を有するビニル系重合体によるトナーに比して、より低い温度で十分な定着を行なうことができる

熱ローラの表面にシリコンオイル等の離型油を塗布しながら定着を行なうものであり、他はトナーそれ自体にオフセット防止性能を有せしめるものである。後者の手段は、シリコンオイル塗布機構等が不要であるために定着器の構造が簡単となり、シリコンオイルの補給等のメンテナンスも不要である等の点で優れている。

而してオフセット現象は、熱ローラの温度が高くなると発生するものであり、従つてオフセット現象が発生する最低温度（以下「オフセット発生温度」という。）が高いもの程、非オフセット性が良好なトナーといふことができ、トナーが定着されるためにはその軟化点以上の温度に加熱されることが必要であり、このため実際の熱ローラ定着器においては、熱ローラの温度は、トナーの軟化点以上でオフセット発生温度より低い範囲の定着可能温度域内の特定の温度に設定される。

然るに実際上は、熱ローラの温度を完全に均一に設定温度に維持することはできず、更に温度上考慮されるべき事情があることから、定着可能温

度で好ましい。

又トナーは、静電荷像支持体に対し、静電引力を利用して付着され、或いは更に他の支持体に転写されることから、一般に均一で安定した摩擦帯電性を有することが必要である。トナーに摩擦帯電性を付与する一般的な方法は、トナーを構成する樹脂粒子中に、染料などの荷電制御剤を含有せしめることである。従つてこのようなトナーの製造においては、荷電制御剤を樹脂中に均一分散せしめるという厳しい条件が課されることとなる。しかしながら、ポリエステル樹脂はそれ自体が適当な摩擦帯電性を有し、このため荷電制御剤を含有せしめることが不要、若しくは必要であつても少量で十分であり、結局ポリエステル樹脂をバインダーとすれば、トナーの製造を非常に容易に達成することが可能である。

しかしポリエステル樹脂をバインダーとするトナーは、通常オフセット発生温度が低い欠点がある。

トナーのオフセット発生温度を高くするために

は、トナーのバインダー樹脂に高分子量成分を含有せしめることが有効であるが、この手段によつて十分な非オフセット性をトナーに得ようとする、当該樹脂は軟化点の高いものとなるためにトナーの定着に必要な最低温度（以下「最低定着温度」という。）が高くなつてしまい、接触加熱定着方式の利点が失われるようになる。この最低定着温度は当然のことながら低いことが望ましく、また最近において要望が高くなつてきている1枚の転写紙の両面に可視像を形成することを達成するためには、現像に供するトナーが低い温度で定着し得るものであることが必要となる。

以上のような背景から、トナー粒子体中にポリプロピレンワックス若しくはポリエチレンワックス等の離型剤より成る低軟化点ワックスを含有せしめることにより、最低定着温度を低下せしめる手段が開発された。しかしながら、この手段においては、粉末状のトナーの流動性が低下するため、現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また凝集性を帯びる傾向がある。しか

の微粒子が埋め込まれるようになってトナーの流動性が低下するようになり、形成される可視画像が画質の低いものとなる。

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであつて、その目的は、十分な非オフセット性を有し、最低定着温度が低く、しかも流動性及び非凝集性が高く、常に安定して良好な可視画像を形成することのできる静電荷像現像用トナーを提供するにある。

以上の目的は、5重量%以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂より成るバインダー樹脂と、芳香族ビニルモノマーによりブロック共重合若しくはグラフト共重合せしめたポリオレフィンより成るワックスとを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーによつて達成される。

以下本発明について具体的に説明する。

本発明においては、クロロホルム不溶分が5重量%以上であるポリエステル樹脂をバインダー樹脂として用い、その粒子中に、着色剤及び荷電制

もワックスの添加による効果を得るためには、当該ワックスの含有割合を相当に大きくしなければならず、その結果、現像スリーブ或いは静電荷像支持体にワックス成分が付着して皮膜を形成するようになり、その機能を阻害する欠点がある。

トナーの流動性を改善するためには、疎水性シリカ微粉末より成る流動性向上剤をトナー粉末に添加する方法が有効であるが、低軟化点ワックスを含有せしめたトナーにおいて十分な流動性を得るためには疎水性シリカ微粉末を多量に添加することが必要であり、その結果、硬度の高い疎水性シリカ微粉末により静電荷像支持体の表面が損傷されるようになり、当該支持体が光導電性感光体であるときには重大な問題となる上、静電荷像支持体の表面クリーニングがゴムブレードによつて行なわれる場合には当該ブレードの摩耗が激しくなり、更に現像に供されたけれどもトナー像の形成に関与しなかつたトナーを現像器へ戻して再使用するリサイクルシステムを有する画像形成装置においては、トナー粒子の表面部に疎水性シリカ

御剤その他の必要なトナー成分と共に、芳香族ビニルモノマーとポリオレフィンとをブロック共重合せしめて得られる重合体またはポリオレフィンを鎖の幹としこれに芳香族ビニルモノマーをグラフト共重合せしめて得られる重合体、即ちいわば芳香族ビニルモノマーにより変性したポリオレフィン（以下「変性ポリオレフィン」という。）より成るワックスを含有せしめて静電荷像現像用トナーとする。

ここに前記ワックスの含有割合は1～20重量%の範囲内とされ、好ましくは1～10重量%の範囲内である。この割合が1重量%未満では、当該ワックスの離型剤としての効果が発揮されず従つてトナーの非オフセット性が改善されず、一方20重量%を越えると、トナーの流動性が低下するようになり、このため現像性及び転写性が低下して良好な可視画像が形成されず、また現像スリーブ或いは静電荷像支持体に当該ワックスが付着して皮膜を形成し、その機能を阻害するようになる。

本発明トナーは、以上のように、そのバインダー樹脂が一定以上のクロロホルムに不溶な高分子量成分を含有するポリエステル樹脂より成るものであるため、ポリエステル樹脂の有する特有の効果に加え、オフセット発生温度が高くて優れた非オフセット性が得られると共に、既述のように変性ポリオレフィンより成るワックスを含有するものであるため、後述する実施例の説明からも明かなように、オフセット発生温度が高いにもかかわらず最低定着温度が低くて熱ローラ定着器による高速定着に好適である。またワックスの添加による流動性の低下の程度が僅かであつて必要な流動性を得るために疎水性シリカ微粉末などの流動性向上剤の添加が不要となり或いは添加が必要とされる場合であつてもその添加量が僅少量で十分であり、従つて疎水性シリカ微粉末を多量に添加することによる弊害を回避することができる。更に非凝集性が高くて優れた保存性を有する。従つて本発明トナーによれば、高い流動性及び非凝集性を有することにより良好な現像を達成することが

本発明においてバインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によつて得られるが、用いられるアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール等のジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、及びビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

又カルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノ

できると共に、低温で高速に定着することができ、この結果、画像濃度が高くて優れた可視画像を常に安定して形成することができる。加えて、本発明トナーは最低定着温度が低いものであるので定着時にトナー像支持体である紙を高温に曝すことが回避され、このためシワの発生が抑制されるので当該支持体の両面にトナーによる可視画像を形成することが実用上十分に可能となる。

本発明トナーが以上の如き優れた特性を有する理由は厳密には解明されていないが、バインダー樹脂との関連において、ポリオレフィンより成るワックスが含有されているためにオフセット発生温度が高いまま最低定着温度が低下すること、当該ポリオレフィンは変性ポリオレフィンであつてバインダーに対して親和性を有する変性成分を分子構造中に有し、従つてそれ自体のバインダー樹脂に対する相溶性が高く、しかも未変性のポリオレフィンワックスに比して変性成分により粘着性が小さくて流動性が高いこと、などが理由の一部であると考えられる。

レイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げるができる。

本発明において用いるポリエステル樹脂としては、以上の二官能性単量体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多官能性単量体による成分を含有する重合体を用いることも好適である。斯かる多官能性単量体である三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げるができる。

又三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-

シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物その他を挙げることができる。

以上のような三官能以上の多官能性単量体による成分は、重合体における構造単位としてのアルコール成分又は酸成分の各々における30~80モル%の割合で含有されるのが望ましい。

本発明において用いるポリエステル樹脂は、クロロホルム不溶分が5重量%以上のものである。ここにクロロホルム不溶分とは、試料をクロロホルムに溶解したときの濾紙不透過分をいい、次のようにして求められる。

樹脂試料を微粉砕し、40メッシュの篩を通過した試料粉体5.00gを採取し、濾過助剤ラジオラ

イト(※700)5.00gと共に容量150 mlの容器に入れ、この容器内にクロロホルム100 gを注入し、ボールミル架台に載せ5時間以上に亘つて回転せしめて充分に試料をクロロホルムに溶解せしめる。一方加圧濾過器内に直径7 cmの濾紙(底2のもの)を置き、その上に5.00 gのラジオライトを均一にプレコートし、少量のクロロホルムを加えて濾紙を濾過器に密着させた後、前記容器の内容物を濾過器内に流し込む。更に容器を100 mlのクロロホルムにより充分に洗浄して濾過器に流し込み、容器の器壁に付着物が残留しないようにする。その後濾過器の上蓋を閉じ、濾過を行なう。濾過は4 kg/cm²以下の加圧下にて行ない、クロロホルムの流出が止まつた後に新たにクロロホルム100 mlを加えて濾紙上の残留物を洗浄し、再び加圧濾過を行なう。

以上の操作が完了した後、濾紙及びその上の残渣並びにラジオライトのすべてをアルミホイル上に載せて真空乾燥器内に入れ、温度80~100℃、圧力100 mmHgの条件下で10時間乾燥せしめ、

フセット発生温度が低くなってしまう。

本発明トナーに含有されるワックスとして用いられる変性ポリオレフィンのポリオレフィン成分は、単一のオレフィンモノマーより得られるホモポリマー型或いはオレフィンモノマーをこれと共に重合可能な他のモノマーと共に重合させて得られるコポリマー型の何れの型のものであつてもよい。

前記オレフィンモノマーには、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、及び不飽和結合の位置を異にするそれらの異性体、並びに例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のそれらにアルキル基より成る分岐鎖を有するもの、その他のすべてのオレフィンモノマーが含まれる。

また、オレフィンモノマーと共に重合可能な他のモノマーとしては、他のオレフィンモノマーのほか、例えばビニルメチルエーテル、ビニル- α -ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等のビ

斯くして得られた乾固物の総重量a(g)を測定し、次式によりクロロホルム不溶分x(重量%)を求める。

$$x(\text{重量}\%) = \frac{a(\text{g}) - \text{濾紙の重量}(\text{g}) - \text{ラジオライトの重量}(10.00\text{g})}{\text{サンプリング重量}(5.00\text{g})} \times 100$$

このようにして求められるクロロホルム不溶分は、ポリエステル樹脂においては、高分子量の重合体成分若しくは架橋された重合体成分であり、その分子量はおよそ200,000以上であると考えられる。

以上の如きクロロホルム不溶分は、既述のアルコールとカルボン酸との重合反応において、反応条件を適当に選ぶことにより、或いは適当な架橋剤を反応系に存在せしめることにより、相当程度制御された割合で形成することができる。

本発明においては、前記クロロホルム不溶分が5重量%以上のポリエステル樹脂をバインダーとするが、クロロホルム不溶分が5重量%未満のポリエステル樹脂を用いると、得られるトナーはオ

ニルエーテル類、例えばビニルアセテート、ビニルブチレート等のビニルエステル類、例えば弗化ビニル、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラクロロエチレン等のハロオレフィン類、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、ステアシルメタアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、*n*-ブチルアミノエチルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類若しくはメタアクリル酸エステル類、例えばアクリロニトリル、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド等のアクリル酸誘導体、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類、ジエチルフマレート、 β -ビネン等種々のものを挙げることができる。

従つて、前記ポリオレフィン成分をコポリマー型のものである場合には、上記の如きオレフィンモノマーの少なくとも2種以上を共重合さ

メチルメタアクリレート共重合体、ペンテン-ビニルアセテート共重合体、ヘキセン-ビニルブチレート共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルアセテート-ビニルメチルエーテル共重合体などのコポリマー型のものであることができる。

オレフィンモノマー以外のモノマーを用いてコポリマー型のものである場合には、当該ポリオレフィン成分中のオレフィンモノマーによるオレフィン部分の割合が例えば50モル%以上であるようなコポリマー型とすることが好ましい。オレフィン部分の割合が小さくなると、トナーの定着性向上の効果が十分に発揮されなくなるからである。

前記変性ポリオレフィンは、上述の如きポリオレフィン成分と変性成分とより成り、変性成分はポリオレフィン成分に対してブロック化またはグラフト化される。

この変性成分としては芳香族ビニルモノマーが用いられ、その具体例としては、例えば1-フェ

セテ得られるオレフィンコポリマー型のもの、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ペンテン共重合体、エチレン-3-メチル-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体などのコポリマー型のもの、又は上記の如きオレフィンモノマーの少なくとも1種と上記の如きオレフィンモノマー以外のモノマーの少なくとも1種とを共重合させて得られるオレフィンコポリマー型のもの、例えばエチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-ビニルアセテート共重合体、プロピレン-ビニルエチルエーテル共重合体、プロピレン-エチルアクリレート共重合体、プロピレン-メタアクリル酸共重合体、ブテン-ビニルメチルエーテル共重合体、ブテン-

ニルプロペン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタールスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等を挙げることができる。

以上の如き芳香族ビニルモノマーと、既述のポリオレフィンとを用い、通常の方法及び条件に従つてブロック共重合またはグラフト共重合を行なうことによつて、変性ポリオレフィンより成るワックスを得ることができる。ここに変性ポリオレフィンにおける変性成分の割合は0.1~15重量%、特に1~10重量%の範囲内が好ましい。この割合が過小であればトナーの流動性の低下が甚だしいものとなり、過大であればトナーの最低定着温度が高くなる。

また斯かる変性ポリオレフィンはその自体が低い軟化点を有するものであることが望ましく、例えばJISK2531-1960に規定される環球法により測定したときの軟化点が80~180℃、好ましくは90~160℃であることが望ましい。

本発明トナーは、上述の変性ポリオレフィンより成るワックスを着色剤並びに磁性体、特性改良剤、その他の必要とされる添加剤と共に、既述のバインダー樹脂中に分散含有せしめて成る粉粒体であり、その平均粒径は通常5~30ミクロンの範囲である。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.藍50415B)、アニリンブルー(C.I.藍50405)、カルコオイルブルー(C.I.藍azoc Blue 3)、クロムイエロー(C.I.藍14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.藍77103)、デュボンオイルレッド(C.I.藍26105)、キノリンイエロー(C.I.藍47005)、メチレンブルークロライド(C.I.藍52015)、フタロシアニンブルー(C.I.藍74160)、マラ

カイトグリーンオキサレート(C.I.藍42000)、ランプブラック(C.I.藍77266)、ローズベンガル(C.I.藍45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダー樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによつて強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形でバインダー中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り20~70重量

部、好ましくは40~70重量部である。

前記特性改良剤としては、荷電制御剤、オフセット防止剤、流動性改善用滑剤その他がある。

本発明トナーは、鉄粉、ガラスビーズ等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に供される。

以下本発明の実施例について説明するが、これらによつて本発明が限定されるものではない。なお「部」は重量部を表わす。

以下の実施例において用いたバインダー樹脂及びワックスは、次のものである。

〔バインダー樹脂〕

1) バインダー樹脂A1

テレフタル酸299gと、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン211gと、ペンタエリスリトール82gとを、温度計、ステンレススチール製攪拌器、ガラス製窒素ガス導入管及び流下式コンデンサを備えた丸底フラスコ内に入れ、このフラス

コをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気中に保つた状態で昇温せしめ、さらに0.05gのジブチル錫オキシドを加え、軟化点において反応を追跡しながら温度200℃で反応せしめて得られる、クロロホルム不溶分17重量%、軟化点131℃のポリエステル樹脂

2) バインダー樹脂A2

バインダー樹脂A1の製造において、ペンタエリスリトールの重量を40gに変更したほかは同様にして得られる、クロロホルム不溶分6重量%、軟化点125℃のポリエステル樹脂

3) バインダー樹脂A3

バインダー樹脂A1の製造において、ペンタエリスリトールの重量を100gに変更したほかは同様にして得られる、クロロホルム不溶分22重量%、軟化点134℃のポリエステル樹脂

4) バインダー樹脂B

トリエチレングリコール300gと、イソフタル酸182gと、ベンゼン-1,2,4-トリカ

ルボン酸138gとを用い、バインダー樹脂A1の場合と同様にして温度200℃で反応させて得られる、クロロホルム不溶分17重量%、軟化点130℃のポリエステル樹脂

5) バインダー樹脂C (比較用)

エーテル化ビスフェノールAとフマル酸及びテレフタル酸(フマル酸とテレフタル酸の導入比率は1:1)とを合成して得られる、クロロホルム不溶分0重量%、軟化点112℃のポリエステル樹脂

[ワックス]

1) ワックスa

スチレンによりブロック共重合せしめたポリエチレンワックス(スチレン成分含有割合4重量%、軟化点112℃)

2) ワックスb

1-フェニルプロペンによりブロック共重合せしめたポリエチレンワックス(1-フェニルプロペン含有割合4重量%、軟化点110℃)

3) ワックスc

スチレンによりブロック共重合せしめたポリエチレンワックス(スチレン含有割合8重量%、軟化点116℃)

4) ワックスd

1-フェニルプロペンによりグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス(1-フェニルプロペン含有割合4重量%、軟化点112℃)

5) ワックスe (比較用)

未変性ポリプロピレンワックス「ビスコール660P」(三洋化成社製)

6) ワックスf (比較用)

未変性ポリエチレンワックス「ハイワックス220P」(軟化点113℃、三井石油化学社製)

7) ワックスg (比較用)

酸化型ポリエチレンワックス「ハイワックス4202E」(軟化点108℃、三井石油化学社製)

各実施例及び比較例においては、示された処方の材料を、熔融、混練、冷却、粉碎及び分級の工

程による通常の方法により、平均粒径10μの粒子より成るトナーを製造した。

実施例1

バインダー樹脂A1	100部
ワックスa	3部
カーボンブラック「モーガルL」 (キャボット社製)	10部

実施例2

バインダー樹脂A2	100部
ワックスa	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例3

バインダー樹脂A3	100部
ワックスa	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例4

バインダー樹脂A1	100部
ワックスb	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例5

バインダー樹脂A1	100部
ワックスc	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例6

バインダー樹脂A1	100部
ワックスd	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例7

バインダー樹脂A1	100部
ワックスa	6部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例8

バインダー樹脂B	100部
ワックスa	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例9

バインダー樹脂B	100部
ワックスb	3部
カーボンブラック「モーガルL」	10部

実施例10

バインダー樹脂 B	100部
ワックス c	3部
カーボンブラック「モーガル L」	10部
実施例 11	
バインダー樹脂 B	100部
ワックス a	6部
カーボンブラック「モーガル L」	10部
実施例 12	
バインダー樹脂 A1	48部
ワックス a	3部
磁性体微粉末「BL-100」	52部
(チタン工業社製)	
比較例 1	
バインダー樹脂 A1	100部
ワックス e	3部
カーボンブラック「モーガル L」	10部
比較例 2	
バインダー樹脂 A1	100部
ワックス f	3部
カーボンブラック「モーガル L」	10部

比較例 3

バインダー樹脂 A1	100部
ワックス g	3部
カーボンブラック「モーガル L」	10部

比較例 4

バインダー樹脂 C	100部
ワックス a	3部
カーボンブラック「モーガル L」	10部

比較例 5

バインダー樹脂 A1	100部
カーボンブラック「モーガル L」	10部

以上の実施例 1～実施例 12 で得られたトナーをそれぞれ「トナー 1」～「トナー 12」とし、比較例 1～比較例 5 で得られたトナーをそれぞれ「比較トナー 1」～「比較トナー 5」とし、これらのトナーの各々について流動性を調べた。即ち、流動性の高い粉粒体ほど圧縮度が小さいことを利用して粉体圧縮度試験器「タップデンサー」(セイシン企業社製)により圧縮度を測定した。具体的には直径 28 mm、容積 100 ml の容器に上方か

ら 100 メッシュの篩を通して試料を疎充填し、重量を測定して静かさ密度 A を求め、次に容器に同径の蓋をした上タッピング装置により落下高さ 5 mm の条件で 600 回タップを行なつたときの試料の容積を求め、先に求めた重量をこの容積値で除して固めかさ密度 P を求め、次式により圧縮度 C を算出した。

$$C = \frac{P - A}{P} \times 100 (\%)$$

またトナー 12 以外の合計 16 種のトナーの各々と、樹脂被覆が施された鉄粉より成るキャリアとを混合してトナー濃度が 2 重量% でトナー帯電量が 20 ± 1 マイクロクーロン/g となる現像剤を調整し、その各々により、電子写真複写機「U-Bix 3000」(小西六写真工業社製)を用いて静電荷像の現像、転写紙へのトナー像の転写及びトナー像の熱ローラ定着器による定着を行ない、感光体ドラム表面へのトナーの一次付着量、転写紙への転写率及び得られた複写画像の画像濃度を測定した。ここにトナーの一次付着量は、いわゆる

ベタ黒電位が 800 V の個所における単位面積当りのトナー付着量である。

更にすべてのトナーの各々について、その最低定着温度及びオフセット発生温度を求め、また保存性について評価を行なつた。最低定着温度については、表層がテフロン(デュボン社製ポリテトラフルオロエチレン)で形成した熱ローラと、表層を、シリコンゴム「KE-1300 RTV」(信越化学工業社製)で形成した圧着ローラとより成る定着器により、 64 g/m^2 の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を線速度 120 mm/秒で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を 100 °C より 5 °C ずつ段階的に高くした各温度において繰り返し、形成された定着画像に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐摺擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもつて最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

またオフセット発生温度の測定は、最低定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の定

着器により定着処理を行ない、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送つてこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する操作を、前記定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、オフセット発生温度を求めた。

また保存性については、各試料を温度55℃、相対湿度40%の条件下に48時間放置したときの凝集の発生の有無及びその程度を評価した。

以上の結果を第1表に示す。

第 1 表

試 料	圧 縮 度 (%)	一次付着量 (mg/cm ²)	転 写 率 (%)	画像濃度	最低定着 温度(℃)	オフセット発生 温度(℃)	保 存 性
ト ナ ー 1	34.3	0.76	89	1.33	160	220	良
ト ナ ー 2	34.2	0.76	90	1.33	155	215	良
ト ナ ー 3	34.1	0.77	90	1.33	160	220	良
ト ナ ー 4	33.8	0.77	90	1.33	160	220	良
ト ナ ー 5	33.5	0.78	92	1.34	160	220	良
ト ナ ー 6	34.0	0.77	91	1.33	160	220	良
ト ナ ー 7	35.6	0.74	87	1.31	150	230	良
ト ナ ー 8	34.2	0.76	90	1.33	160	220	良
ト ナ ー 9	34.0	0.76	90	1.33	160	220	良
ト ナ ー 10	33.3	0.78	92	1.34	160	220	良
ト ナ ー 11	35.5	0.74	88	1.32	150	230	良
ト ナ ー 12	29.5	—	—	—	170	230	良
比較トナー1	42.0	0.56	64	1.02	180	230	やや良
比較トナー2	41.5	0.57	64	1.01	180	220	不良
比較トナー3	37.2	0.69	80	1.19	180	220	やや良
比較トナー4	34.2	0.76	90	1.33	140	140	良
比較トナー5	33.0	0.79	92	1.34	180	200	良

またトナー I へトナー 1.1 の各々により電子写真複写機「U-Bix 3000」を用いて20000回に亘る連続複写テストを行なつたところ、何れのトナーによる場合にも、最後まで鮮明で良好な複写画像が形成された。

以上の結果から明かなように、本発明によるトナーは、優れた非オフセット性を有すると共に最低定着温度が非常に低くて従来未変性ポリオレフィンワックスなどを含有するトナーに比して定着可能温度範囲が広く、その上、流動性が高く流動性向上剤が添加されなくても十分に実用に供することができ、現像性及び転写性も優れており、常に安定して良好な可視画像を形成することができる。

代理人 弁理士 大 井 正 彦

